

CERAMIC-COATED EROSION-RESISTANT MEMBER

Patent Number: JP2097659
Publication date: 1990-04-10
Inventor(s): IMAI OSAMU; others: 02
Applicant(s): SUMITOMO ELECTRIC IND LTD; others: 01
Requested Patent: ☐ JP2097659
Application Number: JP19880246860 19880930
Priority Number(s):
IPC Classification: C23C14/06; C23C16/30; C23C16/32; C23C16/34; C23C16/36; C23C16/40; C23C28/04
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To provide the title member having excellent resistance to erosion and corrosion by coating the surface of a metallic member with the outermost layer of Al₂O₃ or Si₃N₄ through one or more ceramic intermediate layers.

CONSTITUTION: The surface of a metallic member of stainless steel, etc., to be used in erosive environment is coated with one or plural layers of the carbide, nitride, or carbonitride of groups IVa, Va, and VIa metals of the periodic table having good adhesion by plasma CVD, etc., as intermediate layers and then further with the outermost layer of Al₂O₃ or Si₃N₄. In addition, the intermediate layer is preferably composed of the inner layer formed on the surface of the metallic member and the outer layer of TiN formed between the inner layer and the outermost layer. In this case, the total thickness of the ceramic coating layer consisting of the intermediate layer and outermost layer is preferably controlled to about 0.1-20 μm. By this method, a member having excellent resistance to erosion and corrosion can be obtained. The member is appropriately used for a corrosion-resistant fluid valve member.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A)

平2-97659

⑤ Int. Cl.⁹

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)4月10日

C 23 C 14/06
16/30
16/328722-4K
8722-4K
8722-4K※

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全5頁)

⑭ 発明の名称 セラミック被覆耐エロージョン部材

⑮ 特 願 昭63-246860

⑯ 出 願 昭63(1988)9月30日

⑰ 発 明 者 今 井 修 京都府京都市南区久世殿城町575番地 日本アイ・ティ・エフ株式会社内

⑰ 発 明 者 吉 岡 剛 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

⑰ 発 明 者 土 居 陽 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

⑰ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

⑰ 出 願 人 日本アイ・ティ・エフ株式会社 京都府京都市南区久世殿城町575番地

⑰ 代 理 人 弁理士 中村 勝成 外1名

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称 セラミック被覆耐エロージョン部材

2. 特許請求の範囲

(1) エロージョン環境下で使用する金属部材の表面に複数のセラミック被覆層を有し、このセラミック被覆層の最外層が酸化アルミニウム又は窒化珪素であり、最外層と金属部材との間にある一つ又は複数の中間層が周期律表のⅡa、Ⅴa、Ⅵa族金属の炭化物、窒化物又は炭窒化物であることを特徴とするセラミック被覆耐エロージョン部材。

(2) 前記中間層が金属部材表面に形成した炭化チタンの内側層と、当該内側層と前記最上層との間に形成した窒化チタンの外側層とからなることを特徴とする、請求項(1)記載のセラミック被覆耐エロージョン部材。

(3) セラミック被覆層の厚さが0.1～20 μmであることを特徴とする、請求項(1)又は(2)記載のセラミック被覆耐エロージョン部材。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、バルブ等のエロージョン環境下で用いられる耐エロージョン部材に関する。

(従来の技術)

金属等が流体によつて摩耗される所謂エロージョン環境下において使用される部材の材質としては、SUS 304又はSUS 316等の耐食性金属材料が一般に用いられている。

特に、発電所の高圧蒸気用バルブや工場の耐食性流体用バルブのように強いエロージョン環境下で用いられる部材では、上記耐食性金属材料の主要個所にハステロイ等の耐摩耗性の高い金属材料を肉盛溶接することが行なわれている。

このように、従来の耐エロージョン部材は、耐食性金属又はその主要個所に耐摩耗性金属を組合せた金属材料のみで構成されていた。

(発明が解決しようとする課題)

従来の金属材料のみからなる耐エロージョン部材では、その耐エロージョン性が金属材料のもつ

耐食性や耐摩耗性などの特性にのみ依存しているため、比較的高級な金属材料を使用しているにも拘らず、使用条件によつては短期間にエロージョンが進行する欠点があった。

特にバルブ部材においては、エロージョンにより密閉不良や開閉不良が生じるので頻繁に交換する必要があり、その度に施設の稼働を停止しなければならなかった。

本発明はかかる従来の事情に鑑み、金属材料のみからなる従来の耐エロージョン部材に他の材料を組合せることにより、耐エロージョン性を改善ないし向上させることを目的とする。

(課題を解決するための手段)

上記の目的を達成するため、本発明が提供する耐エロージョン部材は、エロージョン環境下で使用する金属部材の表面に複数のセラミック被覆層を有し、このセラミック被覆層の最外層が酸化アルミニウム又は窒化珪素であり、最外層と金属部材との間にある一つ又は複数の中間層が周期律表のⅣa、Ⅴa、Ⅵa族金属の炭化物、窒化物又は炭窒

相俟つて表面硬度を高め、耐エロージョン性を向上させる働きがある。特に、中間層を2層構造とし、金属部材に接する内側層を炭化チタンで、この内側層と最上層との間の外側層を窒化チタンで形成することにより、耐エロージョン性及び密着性において良好な結果が得られる。

又、中間層に炭化タンタルを使用すると、耐熱性特に耐熱衝撃性を高めることができ、温度変化の激しい環境下で良好な結果が得られる。中間層を炭化タンタルと炭化チタンの複合炭化物とすることにより、微細な結晶構造となり、耐エロージョン性に優れ且つ密着性の良い被膜が得られる。更に、中間層を2層構造とし、内側層に炭化チタン、外側層を炭化タンタルとしても良く、この逆構造でも同様の特性が得られる。

又、中間層の内側層に炭化チタン、外側層に窒化クロムを形成することにより、耐薬品性の高いエロージョン被膜を形成できる。

また、セラミック被覆層の厚さは0.1～20 μmが好ましい。厚さが0.1 μm未満ではピンホール

化物であることを特徴とするセラミック被覆耐エロージョン部材である。

こゝで耐エロージョン環境下で使用する金属部材とは、バルブ等のエロージョン環境下で使用する金属材料のみからなる部材、通常は耐食性金属のみ又はその主要個所に耐摩耗性金属を組合せた金属材料のみからなる部材を意味する。

(作用)

セラミック被覆層の最外層を構成する酸化アルミニウム(Al_2O_3)あるいは窒化珪素(Si_3N_4)は化学的に極めて安定であり、高硬度で耐摩耗性に優れているため、耐エロージョン性の保護膜として有効に作用する。又、これらのセラミック被覆層は耐酸化性及び耐食性の保護膜としての働きも具えている。

中間層としての周期律表のⅣa、Ⅴa、Ⅵa族金属の炭化物、窒化物又は炭窒化物は、上記金属部材を構成する耐食性金属等の金属材料との密着性に優れ、最外層が外部応力あるいは使用環境の変化等により剥離することを防ぐと同時に、最外層と

が存在しやすく、このピンホールを通して内部の金属が腐食されるので、保護膜としての効果が望めない。逆に厚さが20 μmを超えると最外層の表面に凹凸状の荒れを生じ、外部応力によつて破損又は剥離が発生しやすい。更に好ましくは、最上層のピンホールをなくすために、最外層自体の厚さを0.1 μm以上とする。

これらの中間層及び最上層からなるセラミック被覆層は、セラミック薄膜の形成に通常用いられているCVD法等の化学蒸着法、又はスパッタリング等の物理蒸着法によるが、中でもプラズマCVD法やイオンプレーティング法等の低温プロセスが基材となる金属部材の硬度を低下させることがないので好ましい。

(実施例)

実施例 1

SUS 304の上にハステロイを盛金した高圧蒸気用バルブの弁棒(直径約60 mm、全長約700 mm)及び弁座(直径約140 mm、厚さ約60 mmのリング状)の表面に、プラズマCVD法によりTiC、TiN及

び Al_2O_3 をこの順序で被覆した。各層の厚さは、最も薄い個所で最外層の Al_2O_3 が $0.6 \mu m$ 、外側中間層の TiN が $0.7 \mu m$ 、及び内側中間層の TiO が $0.7 \mu m$ (合計約 $2 \mu m$) であり、最も厚い個所で最外層の Al_2O_3 が $1.2 \mu m$ 、外側中間層の TiN が $1.4 \mu m$ 、及び内側中間層の TiO が $1.4 \mu m$ (合計約 $4 \mu m$) であつた。

このセラミック被覆した弁棒と弁座を実機に装着し、高圧蒸気ラインで1年間使用した後、バルブを解体し損傷状態を調査したが、1年間の使用にも拘らずエロージョン摩耗や腐食等の異常は認められず、引き続き使用が可能であつた。

これに対し、セラミック被覆層を有しない同一材料からなる従来の弁棒及び弁座は、約6ヶ月の使用でエロージョン摩耗及び腐食が認められ、約1年で使用不可能となつていた。

実施例 2

SUS 304 及び SUS 316 からなる高圧流水用バルブの弁棒 (直径約 $60 mm$ 、全長約 $700 mm$) 及び弁座 (直径約 $140 mm$ 、厚さ約 $60 mm$ のリング状) の

1 と全く同一の使用条件下での各種セラミック被覆層の材質及び膜厚の効果进行调查した。

結果を表 1 に示す。

表 1

No.	内側中間層		外側中間層		最外層		全膜厚	効果
	膜材質	膜厚	膜材質	膜厚	膜材質	膜厚		
1	TaC	0.03	-	-	Al_2O_3	0.03	0.06	△
2	"	"	TiO	0.05	"	0.05	0.13	○
3	"	"	"	"	Si_3N_4	0.05	0.13	○
4	"	0.5	"	0.5	Al_2O_3	0.5	1.5	◎
5	"	"	TiN	0.5	"	"	1.5	◎
6	"	"	"	"	Si_3N_4	0.7	1.7	◎
7	"	2	"	1	Al_2O_3	1	4	◎
8	"	"	CrN	2	"	2	6	◎
9	"	5	TiN	3	"	3	11	◎
10	"	5	"	5	"	5	15	◎
11	"	7	"	10	"	7	24	×
12	TiO	0.03	-	-	"	0.03	0.06	△
13	"	"	TiN	0.05	"	0.05	0.13	○
14	"	0.3	"	0.3	"	0.3	0.9	○
15	"	"	"	"	Si_3N_4	0.4	1.0	○
16	"	0.7	"	0.7	Al_2O_3	0.6	2.0	◎
17	"	"	"	"	Si_3N_4	0.6	2.0	◎

表面に、イオンプレーティング法により TiO 、 TiN 及び Si_3N_4 をこの順序で被覆した。各層の厚さは、最も薄い個所で最外層の Si_3N_4 が $2.0 \mu m$ 、外側中間層の TiN が $2.0 \mu m$ 、及び内側中間層の TiO が $2.0 \mu m$ (合計約 $6.0 \mu m$) であり、最も厚い個所で最外層の Si_3N_4 が $3.0 \mu m$ 、外側中間層の TiN が $3.0 \mu m$ 、及び内側中間層の TiO が $3.0 \mu m$ (合計約 $9.0 \mu m$) であつた。

このセラミック被覆した弁棒と弁座を実機に装着し、高圧流水ラインで1年間使用した後、バルブを解体し損傷状態を調査したが、1年間の使用にも拘らずエロージョン摩耗や腐食等の異常は認められず、引き続き使用が可能であつた。

一方、セラミック被覆層を有しない同一材料からなる従来の弁棒及び弁座は、約6ヶ月の使用でエロージョン摩耗及び腐食が認められ、摩耗部分への異物付着により開閉不良が生じていた。

実施例 3

実施例 1 と同様、SUS 304 製基材の上に Hastelloy を盛金した高圧蒸気用バルブを用い、実施例

18	TiO	1.4	TiN	1.4	Al_2O_3	1.2	4.0	◎
19	"	2.0	"	"	"	2.2	4.2	◎
20	"	2.0	"	"	Si_3N_4	2.3	4.3	◎
21	"	2.0	TiN	2.2	Al_2O_3	2.0	6.2	◎
22	"	2.1	"	"	Si_3N_4	2.0	6.3	◎
23	"	5	"	5	Al_2O_3	5	15	◎
24	"	5	"	5	"	10	20	◎
25	"	5	"	10	"	10	25	×

(注) △ : エロージョン減量が未処理品と比較し変化なし

○ : " 1/2以下

◎ : " 1/4 "

× : 膜の剥離、欠損が認められた。

実施例 4

実施例 2 と同様に、SUS 304 及び SUS 316 からなる高圧流水用バルブを用い、実施例 2 と同一の使用条件下での各種セラミック被覆層の材質及び膜厚の効果进行调查した。

結果一覧を表 2 に示す。

表 2

No	内側中間層		外側中間層		最外層		全膜厚	効果
	膜材質	膜厚	膜材質	膜厚	膜材質	膜厚		
26	TiN	1.8	CrN	3.0	Al ₂ O ₃	3.1	7.9	◎
27	"	2.0	TaN	2.2	"	2.4	6.8	◎
28	"	1.6	TiC	3.5	"	2.6	7.7	◎
29	"	0.01	"	0.05	"	0.02	0.08	△
30	TiC	0.01	TiN	0.05	"	0.03	0.09	△
31	"	0.02	CrN	0.03	"	0.05	0.10	○
32	"	0.50	"	0.50	"	0.05	1.05	◎
33	TiN	0.05	TaC	0.01	Si ₃ N ₄	0.02	0.08	△
34	"	0.03	"	0.01	"	0.03	0.07	△
35	"	0.05	"	0.03	"	0.03	0.11	○
36	TiC	2.0	"	2.2	"	3.2	7.4	◎
37	"	5.1	TaN	4.8	"	3.5	13.4	◎
38	"	2.2	"	7.8	Al ₂ O ₃	8.8	18.8	◎
39	"	5.0	"	6.2	"	9.3	20.1	×
40	"	5.0	"	8.2	"	11.1	24.3	×
41	"	2.2	TiN	3.1	"	4.1	9.4	◎
42	"	2.4	"	2.2	Si ₃ N ₄	5.2	9.8	◎
43	CrN	2.4	TaC	5.0	Al ₂ O ₃	11.5	18.9	◎
44	TaN	1.8	CrN	10.5	"	4.1	16.4	◎
45	TaC	2.2	TiN	5.8	Si ₃ N ₄	7.2	15.2	◎
46	TiC	5.1	"	4.8	Al ₂ O ₃	7.7	17.6	◎
47	TaC	1.2	TiC	4.1	Si ₃ N ₄	7.6	12.9	◎

(注) △: エロージョン減量が未処理品と比較し変化なし

○: " 1/2 以下

◎: " 1/4 以下

×: 膜の剥離、欠損が認められた。

実施例 5

SUS 304 からなる高圧流水散水ノズル（直径約 20 mm、全長約 20 mm、ノズル径約 2 mm）のノズル先端部及び穴内面に、プラズマ CVD 法により、TiN 及び TiO₂、Al₂O₃ をこの順序で被覆した。各層の厚さは最も薄い個所で最外層 Al₂O₃ が 0.5 μm、外側中間層の TiN が 0.5 μm、及び内側中間層の TiO₂ が 0.5 μm（合計約 1.5 μm）であり、最も厚い個所で最外層の Al₂O₃ が 2.2 μm、外側中間層の TiN が 2.0 μm、及び内側中間層の TiO₂ が 2.5 μm（合計約 6.7 μm）であつた。

このセラミック被覆した散水ノズルを実機に装着し、高圧流水を流して 3 ヶ月使用した後、ノズルを解体し損傷状態を調査したが、エロージョン摩耗や腐食等の異常及びノズル穴径の変化は認め

られなかつた。

一方、セラミック被覆層を有しない同一材料からなる従来のノズルは、約 3 ヶ月の使用でエロージョン摩耗及び腐食によりノズル穴径が 1.5 ～ 2 倍に拡大しており、セラミック被覆層の耐エロージョン性及び耐摩耗性が確認された。

〔発明の効果〕

本発明によれば、密着性のよい中間層を介して酸化アルミニウム又は窒化珪素の最外層を被覆することによつて、従来よりも遥かに優れた耐エロージョン性と耐食性を具えたセラミック被覆耐エロージョン部材を提供できる。

従つて、本発明のセラミック被覆耐エロージョン部材は、発電所や各種工場等での高圧蒸気用、高圧流水用、若しくは耐食性流体用のバルブ部材として特に有用である。

出 願 人 住友電気工業株式会社（外 1 名）

代 理 人 弁理士 中 村 勝（外 1 名）

第1頁の続き

⑤Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

C 23 C 16/34
16/36
16/40
28/04

8722-4K
8722-4K
8722-4K
6813-4K